

6月20日 第9回 11章 分子構造

11・5 異核二原子分子

(c) 変分原理

(d) 二つの簡単な場合:

(1) 等核二原子分子の場合

(2) 異核二原子分子の場合

11・6 ヒュッケル近似

担当教員: 福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻 教授

前田史郎

E-mail: smaeda@u-fukui.ac.jp

URL: <http://acbio2.acbio.u-fukui.ac.jp/phychem/maeda/kougi>

1

412

6月6日

(1) ベンゼンの芳香族安定性について説明せよ。

図11.40 ベンゼンの σ 骨格は Csp^2 混成オービタルの重なりによってできる。これは六角形の配置に合致していて、ひずみを生じない。

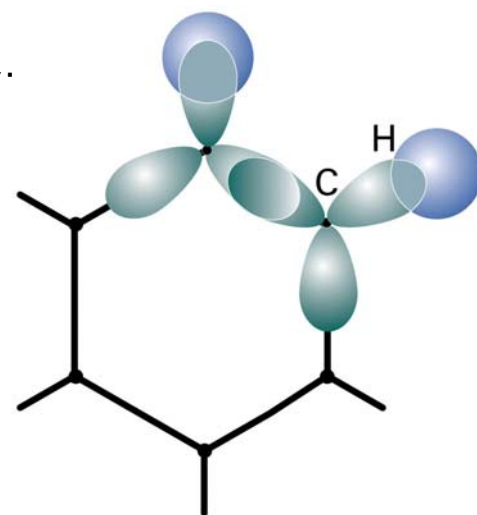


Figure 11-40
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

芳香族安定性が生じる主な原因

1) 正六角形は、強い σ 結合を形成する理想的な形である。 σ 骨格は歪みがない。

2) 芳香族分子の π オービタルは、全ての電子を結合性オービタルに収容できるようになっており、それゆえ非局在化エネルギーが大きい。

11・6 (d)ベンゼンと芳香族安定性

ベンゼンにヒュッケル近似を適用すると永年方程式は次のようになる。
ベンゼンは環状であるから C_1 と C_6 が隣り合っているので、要素 $a_{16}=a_{61}=\beta$ となる。

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

ブタジエンのときと同様に展開すると、

$$x^6 - 6x^4 + 9x^2 - 4 = 0$$

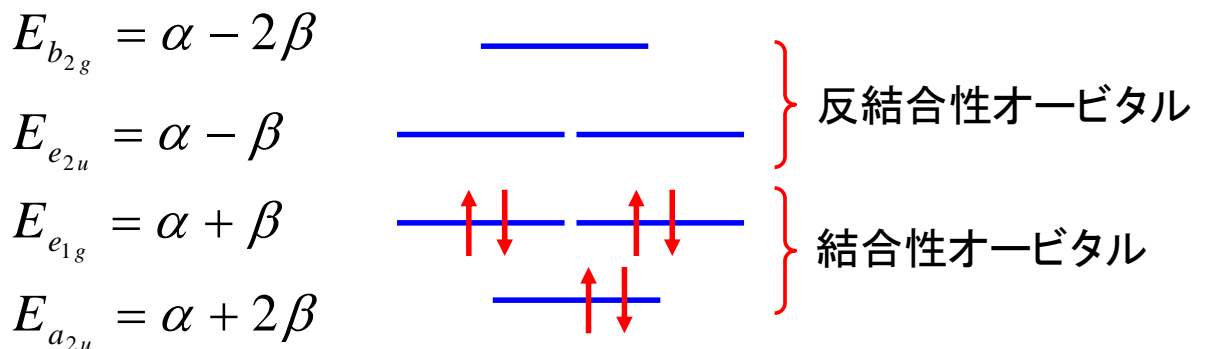
3

$$x^6 - 6x^4 + 9x^2 - 4 = 0$$

解は $x = \frac{\alpha - E}{\beta} = \pm 2, \pm 1(2重)$ である。

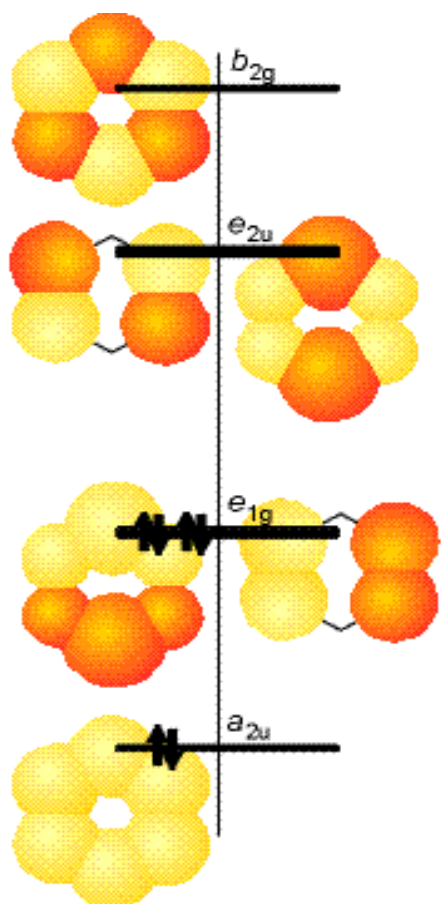
したがって、分子オービタルのエネルギーは次のようになる。

$$E = \alpha \pm 2\beta, \quad \alpha \pm \beta, \quad \alpha \pm \beta$$



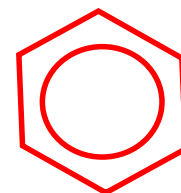
ベンゼンの π オービタルは、6個全ての電子を結合性オービタルに収容できる。

4



全エネルギー $E\pi$ は

$$\begin{aligned} E\pi &= 2E_{a_{2u}} + 4E_{e_{1g}} \\ &= 2(\alpha + 2\beta) + 2(\alpha + \beta) \\ &= 6\alpha + 8\beta \end{aligned}$$



一方、ヘキサトリエンでは



$$\begin{aligned} E\pi &= 3 \times E\pi(\text{エチレン}) \\ &= 3 \times 2(\alpha + \beta) = 6\alpha + 6\beta \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{非局在化エネルギー} &= (6\alpha + 8\beta) - (6\alpha + 6\beta) \\ &= 2\beta \end{aligned}$$

したがって、ベンゼンの非局在化エネルギーは $2\beta = -150 \text{ kJ mol}^{-1}$ であり、ブタジエンの場合の約4倍と大きい。これを芳香族安定性という。

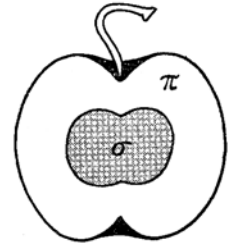
2014年度 授業内容

- | | |
|--------------------|-------------------|
| 1. 水素型原子の構造とスペクトル | 9. 多原子分子 |
| 2. 原子オービタルとそのエネルギー | 10. 混成オービタル |
| 3. スペクトル遷移と選択律 | 11. 分子軌道法 |
| 4. 多電子原子の構造 | 12. 水素分子イオン |
| 5. ボルン・オッペンハイマー近似 | 13. ヒュッケル分子軌道法(1) |
| 6. 原子価結合法 | 14. ヒュッケル分子軌道法(2) |
| 7. 水素分子 | 15. ヒュッケル分子軌道法(3) |
| 8. 等核二原子分子・変分法 | |

11・6 ヒュッケル近似

ヒュッケルが1931年に提唱した一組の近似を使うことによって、共役分子の π 分子オービタルのエネルギー準位図を作ることができる。

- 1) π オービタルは σ オービタルとは分離して取り扱う。(π 電子近似)
- 2) すべてのクーロン積分 α_{ij} を α に等しいとする。
- 3) すべての重なり積分 $S_{ij} (i \neq j) = 0$ とする。
- 4) 隣接していない原子間の共鳴積分 β_{ij} はすべて0とする。
- 5) 隣接する原子間の共鳴積分 β_{ij} を β に等しいとする。



そうすると、永年方程式の

- (1) すべての対角要素: $\alpha - E$
- (2) 隣接する原子間の非対角要素: β
- (3) 他のすべての要素: 0

ヒュッケル近似

となり、計算が容易になる。

7

11・6(a) エテン(エチレン)とフロンティアオービタル

エチレンにヒュッケル近似を適用すると⑬は次のように簡単になる。

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

行列式を展開すると、

$$(\alpha - E)^2 - \beta^2 = 0$$

$$E^2 - 2\alpha E + \alpha^2 - \beta^2 = 0$$

$$\therefore E_{\pm} = \alpha \pm \sqrt{\alpha^2 - (\alpha^2 - \beta^2)}$$

$$= \alpha \pm \beta$$

全エネルギー E_{π} は

$$E_{\pi} = 2E_{1\pi} = 2\alpha + 2\beta$$

⑬

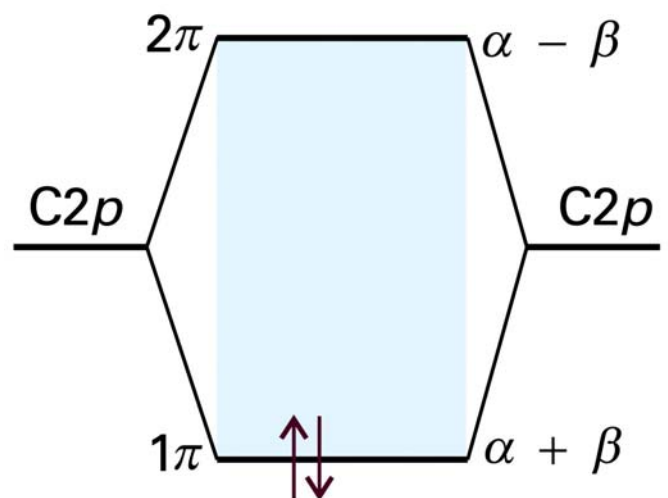


Figure 11-38
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

図11・38 エチレンのヒュッケル分子オービタルのエネルギー準位図

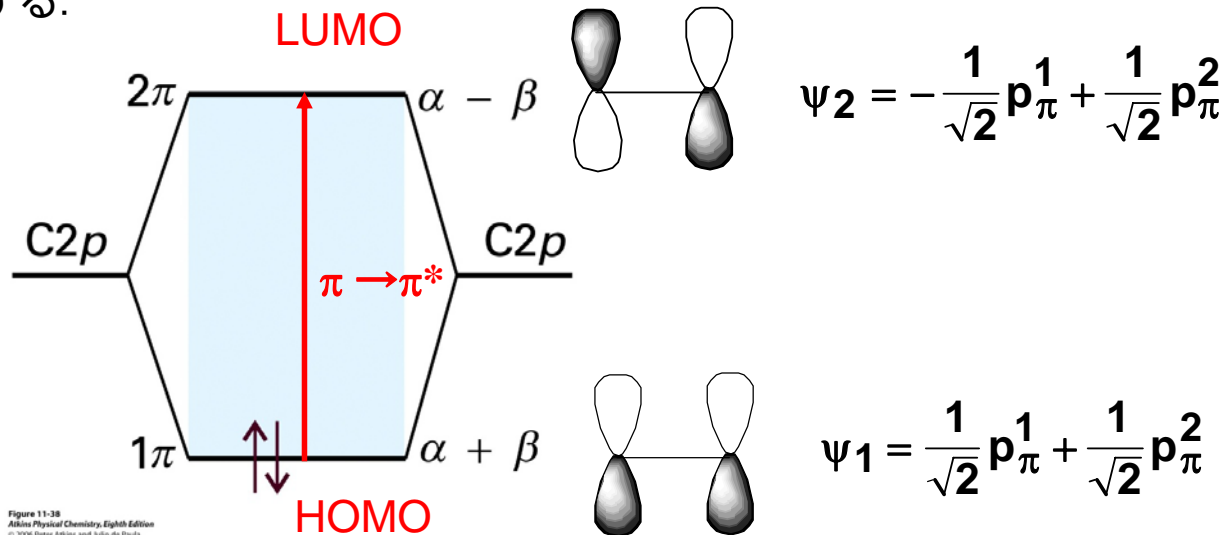
8

エチレンでは

最高被占分子オービタル (HOMO) \longrightarrow 1π オービタル

最低空分子オービタル (LUMO) \longrightarrow $2\pi^*$ オービタル

である。これら二つのオービタルは、エチレンのフロンティアオービタルを形成する。



$\pi \rightarrow \pi^*$ の励起エネルギーは $|E_- - E_+| = 2|\beta|$ である。

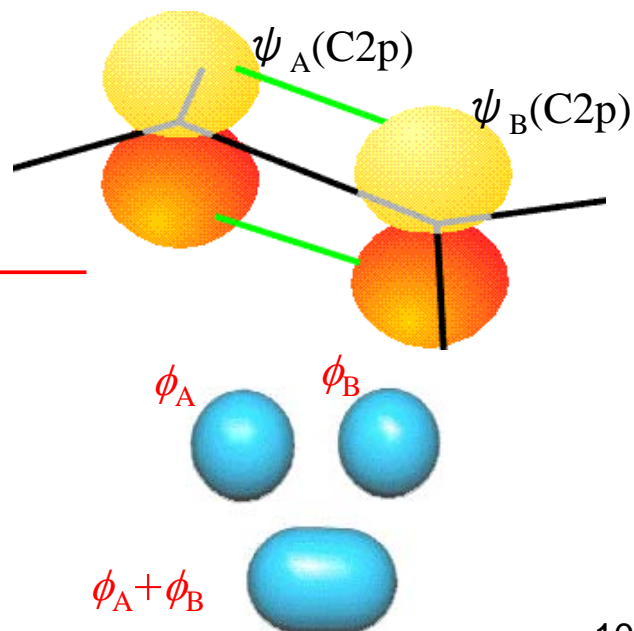
9

○エチレンの π オービタルのヒュッケル近似による取り扱いは、二原子分子の分子軌道法と全く同じである。

π オービタルを、分子面に垂直な $C2p$ オービタルの LCAO-MO として表す。

エテン ethene (エチレン ethylene)

$$\psi = c_A \psi_A + c_B \psi_B$$



二原子分子 AB の分子オービタルとして LCAO-MO を用いる。

$$\psi = c_A \phi_A + c_B \phi_B$$

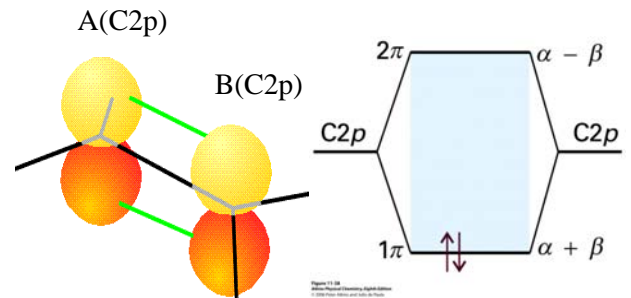
10

LCAO-MOの係数の決め方

- ①変分法で求めたエネルギー固有値を永年方程式に代入して係数の比を求める。
- ②波動関数の規格化条件から係数を計算する。

永年方程式

$$\begin{cases} c_A(\alpha - E) + c_B\beta = 0 \\ c_B(\alpha - E) + c_A\beta = 0 \end{cases}$$



- ①エネルギー固有値を永年方程式に代入して係数の比を求める。

結合性オービタル $1\pi (E_+)$ では、

$$E_+ = \alpha + \beta$$

$$c_A(\alpha - \alpha - \beta) + c_B\beta = 0$$

$$-c_A\beta + c_B\beta = 0$$

$$\therefore \frac{c_A}{c_B} = 1$$

反結合性オービタル $2\pi^* (E_-)$ では、

$$E_- = \alpha - \beta$$

$$c_A(\alpha - \alpha + \beta) + c_B\beta = 0$$

$$c_A\beta + c_B\beta = 0$$

$$\therefore \frac{c_A}{c_B} = -1$$

- ②波動関数の規格化条件から係数を計算する。

$$\begin{cases} \Psi_+ = c_A(\phi_A + \phi_B), & E_+ = \alpha + \beta \\ \Psi_- = c_A(\phi_A - \phi_B), & E_- = \alpha - \beta \end{cases}$$

規格化を行うと、

$$\begin{aligned} \int \Psi_+^2 d\tau &= c_A^2 \int A^2 d\tau + c_A^2 \int B^2 d\tau + 2c_A^2 \int AB d\tau \\ &= 2c_A^2 + 2c_A^2 S = 2c_A^2 \\ &= 1 \end{aligned}$$

重なり積分
 $S_{ij} (i \neq j) = 0$

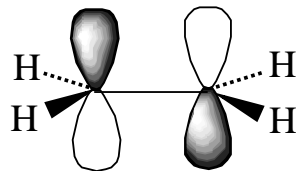
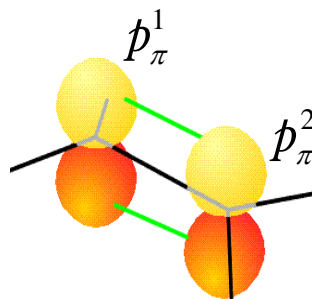
$$\therefore c_A = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\begin{aligned} \int \Psi_-^2 d\tau &= c_A^2 \int A^2 d\tau + c_A^2 \int B^2 d\tau - 2c_A^2 \int AB d\tau \\ &= 2c_A^2 - 2c_A^2 S = 2c_A^2 \\ &= 1 \end{aligned}$$

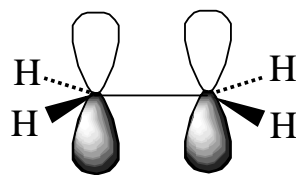
$$\therefore c_A = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

したがって、

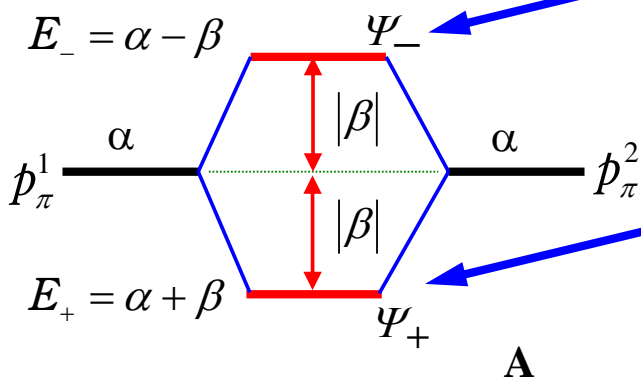
$$\begin{cases} \Psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_\pi^1 + p_\pi^2), & E_+ = \alpha + \beta \\ \Psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_\pi^1 - p_\pi^2), & E_- = \alpha - \beta \end{cases}$$



$$\psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}}p_\pi^1 - \frac{1}{\sqrt{2}}p_\pi^2$$



$$\psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}p_\pi^1 + \frac{1}{\sqrt{2}}p_\pi^2$$



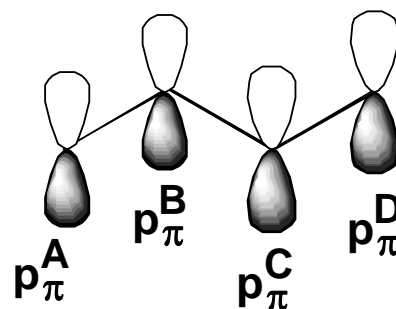
11・6(c) ブタジエンとπ電子結合エネルギー

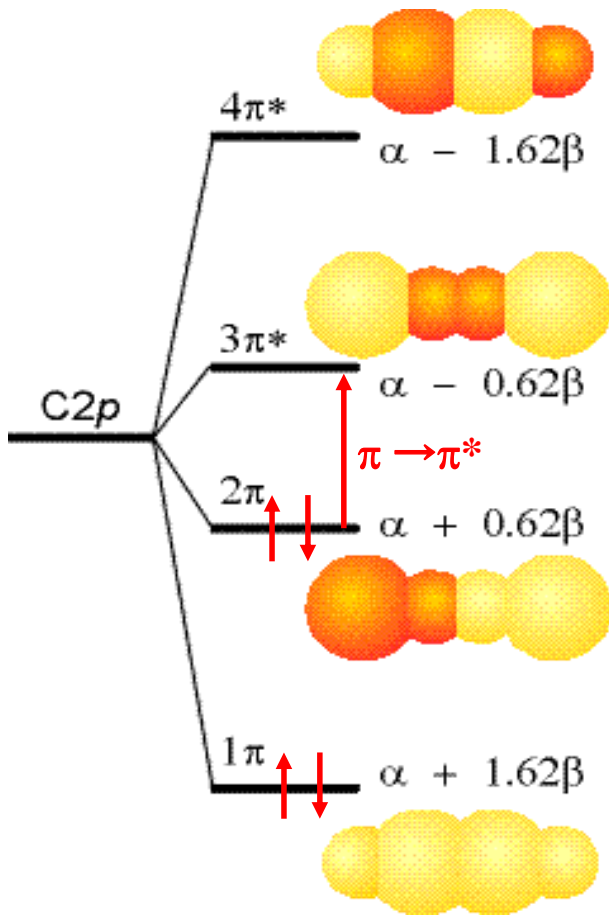
ブタジエンにヒュッケル近似を適用すると⑬は次のように簡単になる。

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (17)$$

各要素をβで割って、 $(\alpha - E)/\beta = x$ とおくと、

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (18)$$





全エネルギー E_π は

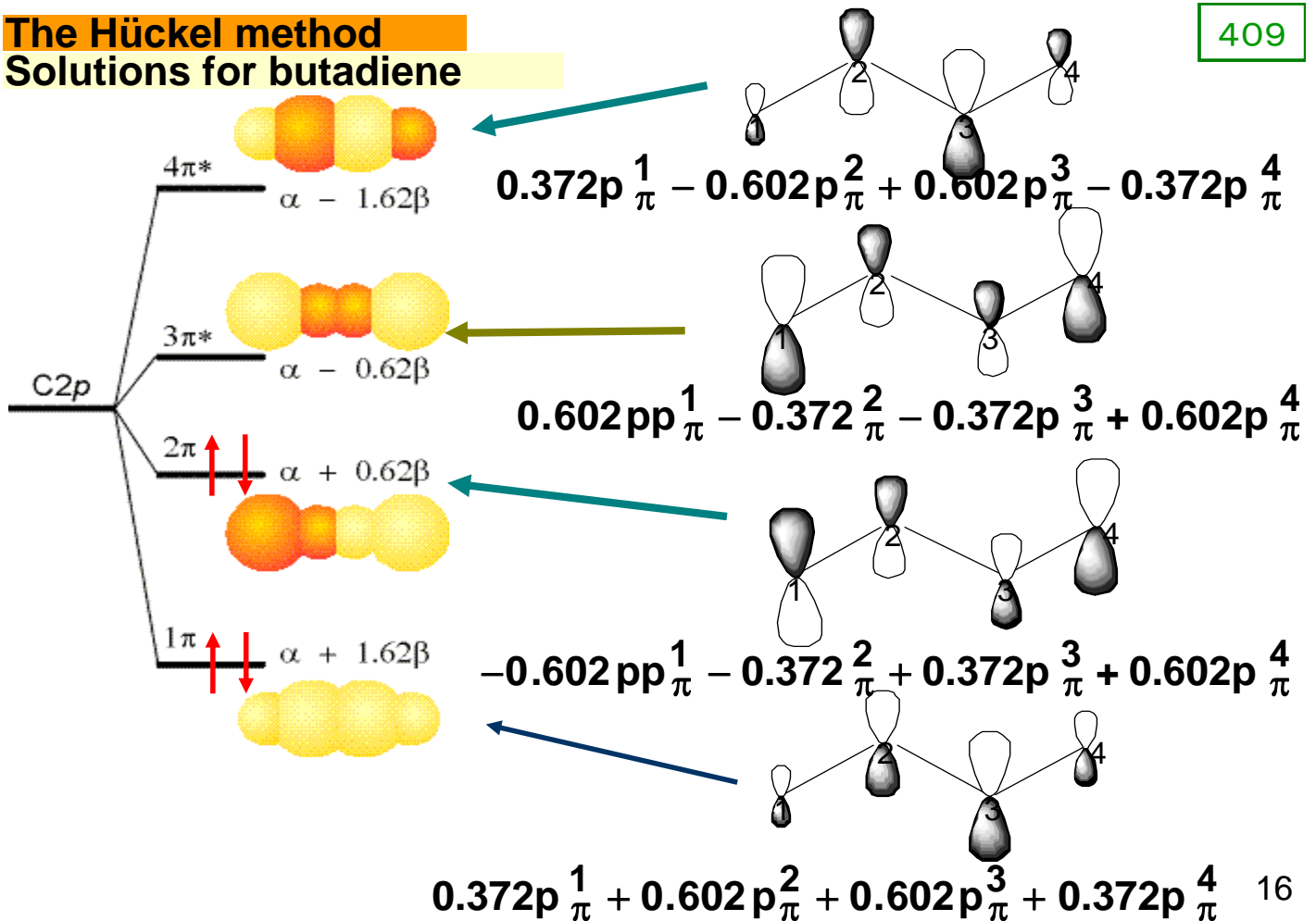
$$\begin{aligned} E_\pi &= 2E_{1\pi} + 2E_{2\pi} \\ &= 4\alpha + 2(0.62 + 1.62)\beta \\ &= 4\alpha + 4.48\beta \end{aligned}$$

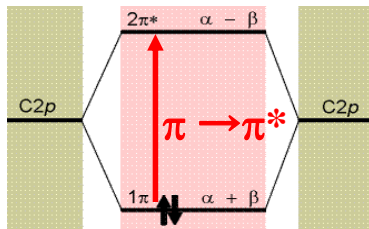
$\pi \rightarrow \pi^*$ の励起エネルギーは

$$|E_{3\pi^*} - E_{2\pi}| = 1.24|\beta| \text{ である.}$$

図11・39 ブタジエンのヒュッケル分子オービタルのエネルギー準位と、対応する π オービタルを上から見た図。オービタルが局在していないことに注意せよ。

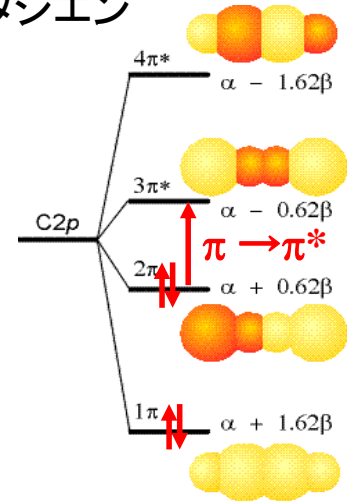
The Hückel method Solutions for butadiene





エチレン

ブタジエン



ブタジエンにおける $\pi \rightarrow \pi^*$ の励起エネルギーは

$$|E_{3\pi^*} - E_{2\pi}| = 1.24|\beta| \text{ である.}$$

π 共役系が長くなると $\pi \rightarrow \pi^*$ 間のエネルギー差が小さくなる. エチレン, ブタジエン, ヘキサトリエンでは, それぞれ $2.0|\beta|$, $1.24|\beta|$, $0.9|\beta|$ である. さらに共役系が長くなると可視光で $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移が起こり, 吸収光の補色を示すようになる.

○非局在化エネルギー

410

ブタジエンの π 結合が C_{1-2} と C_{3-4} に局在しているとする, 全 π 電子結合エネルギーはエチレンの2倍であることが期待される.

しかし,

$$\begin{aligned} E\pi(\text{ブタジエン}) - 2 \times E\pi(\text{エチレン}) &= 4\alpha + 4.48\beta - 2(2\alpha + 2\beta) \\ &= 0.48\beta \end{aligned}$$

つまり, ブタジエンは2個の別々の π 結合のエネルギーの和よりも, 0.48β (約 -36 kJ mol^{-1}) だけエネルギーが低い.

共役系の追加された安定性を, 電子が非局在化されることによって生じる安定化エネルギーであるので, 非局在化エネルギーという.



Simple Huckel Method Calculation

単純ヒュッケル法
計算出力例

butadiene

File of Result Data = butadiene

Number of Pi-orbitals = 4

Number of Electrons = 4

Lower Triangle of Huckel Secular Equation

	1	2	3	4
1: 0.00				
2: 1.00 0.00				
3: 0.00 1.00 0.00				
4: 0.00 0.00 1.00 0.00				

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

Hückel分子軌道法計算プログラム

首都大学東京 理工学研究科 分子物質化学専攻

理論化学研究室(波田研究室) <http://riron01.chem.metro-u.ac.jp/>

19

Orbital Energies and Molecular Orbitals

単純ヒュッケル法
計算出力例

	1	2	3	4	
$\alpha + 1.62\beta$					
-x	1.61803	0.61803	-0.61803	-1.61803	各準位のエネルギー
Occp	2.00	2.00	0.00	0.00	各準位の電子数
1	0.37175	-0.60150	0.60150	0.37175	各2pオービタ ルのLCAO- MOの係数
2	0.60150	-0.37175	-0.37175	-0.60150	
3	0.60150	0.37175	-0.37175	0.60150	
4	0.37175	0.60150	0.60150	-0.37175	

Total Pi-Electron Energy = (4) x alpha + (4.47214) x beta

Resonance Energy = (0.47214) x beta

全エネルギー E_{π} は, $E_{\pi} = 4\alpha + 4.47\beta$

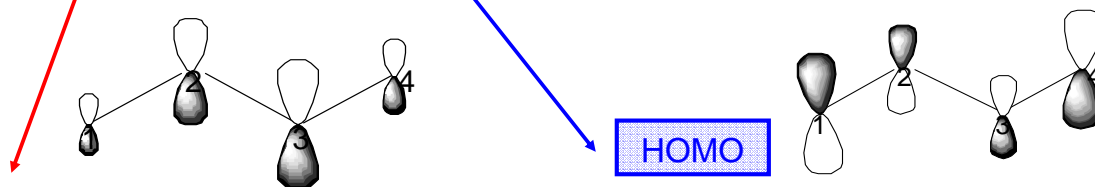
非局在化安定化エネルギー (Resonance Energy) は 0.47β である。

Orbital Energies and Molecular Orbitals

単純ヒュッケル法
計算出力例

	1	2	3	4	
-x	1.61803	0.61803	-0.61803	-1.61803	各準位のエネルギー 各準位の電子数
Occp	2.00	2.00	0.00	0.00	
1	0.37175	-0.60150	0.60150	0.37175	各2pオービタ ルのLCAO- MOの係数
2	0.60150	-0.37175	-0.37175	-0.60150	
3	0.60150	0.37175	-0.37175	0.60150	
4	0.37175	0.60150	0.60150	-0.37175	

Total Pi-Electron Energy = (4) x alpha + (4.47214) x beta
Resonance Energy = (0.47214) x beta



$$0.372p_{\pi}^1 + 0.602p_{\pi}^2 + 0.602p_{\pi}^3 + 0.372p_{\pi}^4 \quad -0.602pp_{\pi}^1 - 0.372p_{\pi}^2 + 0.372p_{\pi}^3 + 0.602p_{\pi}^4$$

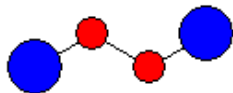
21

4: -1.6180β
 $+0.3717 \times 1 - 0.6015 \times 2 + 0.6015 \times 3 - 0.3717 \times 4$

 $4\pi^*$

$$0.372p_{\pi}^1 - 0.602p_{\pi}^2 + 0.602p_{\pi}^3 - 0.372p_{\pi}^4$$

3: -0.6180β
 $-0.6015 \times 1 + 0.3717 \times 2 + 0.3717 \times 3 - 0.6015 \times 4$

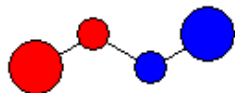


LUMO

 $3\pi^*$

$$0.602pp_{\pi}^1 - 0.372p_{\pi}^2 - 0.372p_{\pi}^3 + 0.602p_{\pi}^4$$

2: 0.6180β
 $+0.6015 \times 1 + 0.3717 \times 2 - 0.3717 \times 3 - 0.6015 \times 4$



HOMO

 2π $\pi \rightarrow \pi^*$
遷移

$$-0.602pp_{\pi}^1 - 0.372p_{\pi}^2 + 0.372p_{\pi}^3 + 0.602p_{\pi}^4$$

1: 1.6180β
 $+0.3717 \times 1 + 0.6015 \times 2 + 0.6015 \times 3 + 0.3717 \times 4$

 1π

$$0.372p_{\pi}^1 + 0.602p_{\pi}^2 + 0.602p_{\pi}^3 + 0.372p_{\pi}^4$$

22

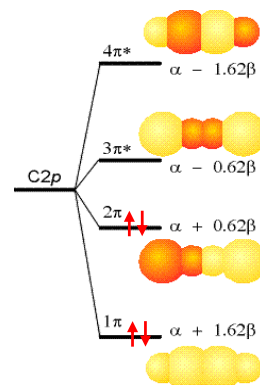
真上から見た図

ヒュッケル近似: 結合次数と電子密度

EX

クールソンは結合次数 p_{ab} を次式のように定義した。

$$p_{ab} = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{a\mu} c_{b\mu}$$



ここで、 n_{μ} は、 μ 番目の分子軌道を占める電子数(ブタジエンの場合は、 $\mu=1$ と2に関して各2個である)。 $c_{a\mu}$ は、 μ 番目のMOの a 番目の原子軌道の係数である。

各炭素原子上の電子密度は次式で表わされる。

$$q_a = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{a\mu}^2$$



Charles A. Coulson
Dec. 13, 1910–Jan. 7, 1974

23

ブタジエンの各結合の結合次数

EX

	$\phi[1]$	$\phi[2]$	$\phi[3]$	$\phi[4]$
$\chi[1]$	+0.3717	+0.6015	-0.6015	+0.3717
$\chi[2]$	+0.6015	+0.3717	+0.3717	-0.6015
$\chi[3]$	+0.6015	-0.3717	+0.3717	+0.6015
$\chi[4]$	+0.3717	-0.6015	-0.6015	-0.3717

$$p_{ab} = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{a\mu} c_{b\mu}$$

$$p_{12} = \sum_{\mu=1}^2 2c_{1\mu} c_{2\mu} = 2c_{11}c_{21} + 2c_{12}c_{22}$$

$\mu=1, a=1, b=2$ $\mu=2, a=1, b=2$

$$= 2 \times 0.3717 \times 0.6015 + 2 \times 0.6015 \times 0.3717$$

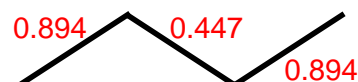
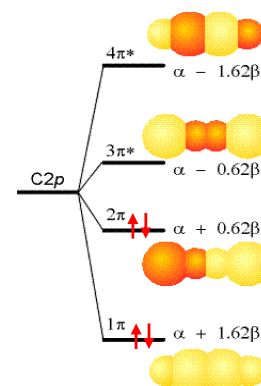
$$= 0.8943$$

$$p_{23} = \sum_{\mu=1}^2 2c_{2\mu} c_{3\mu} = 2c_{21}c_{31} + 2c_{22}c_{32}$$

$\mu=1, a=2, b=3$ $\mu=2, a=2, b=3$

$$= 2 \times 0.6015 \times 0.6015 + 2 \times 0.3717 \times (-0.3717)$$

$$= 0.4473$$



24

ブタジエンの各炭素原子上の電子密度

EX

	$\phi[1]$	$\phi[2]$	$\phi[3]$	$\phi[4]$
$\chi[1]$	+0.3717	+0.6015	-0.6015	+0.3717
$\chi[2]$	+0.6015	+0.3717	+0.3717	-0.6015
$\chi[3]$	+0.6015	-0.3717	+0.3717	+0.6015
$\chi[4]$	+0.3717	-0.6015	-0.6015	-0.3717

$$q_a = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{a\mu}^2$$

$$q_1 = \sum_{\mu=1}^2 2c_{1\mu}^2 = 2c_{11}^2 + 2c_{12}^2$$

$$= 2 \times (0.3717^2 + 0.6015^2)$$

$$= 1.0000$$

$$q_3 = \sum_{\mu=1}^2 2c_{3\mu}^2 = 2c_{31}^2 + 2c_{32}^2$$

$$= 2 \times \{0.6015^2 + (-0.3717^2)\}$$

$$= 1.0000$$

$$q_2 = \sum_{\mu=1}^2 2c_{2\mu}^2 = 2c_{21}^2 + 2c_{22}^2$$

$$= 2 \times (0.6015^2 + 0.3717^2)$$

$$= 1.0000$$

$$q_4 = \sum_{\mu=1}^2 2c_{4\mu}^2 = 2c_{41}^2 + 2c_{42}^2$$

$$= 2 \times (0.3717^2 + 0.6015^2)$$

$$= 1.0000$$

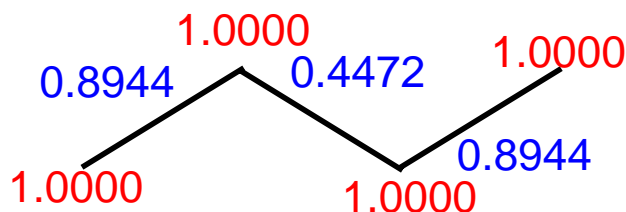
25

結合次数と電子密度

EX

	C1	C2	C3	C4
C1	1.0000	0.8944	0.0000	-0.4472
C2	0.8944	1.0000	0.4472	0.0000
C3	0.0000	0.4472	1.0000	0.8944
C4	-0.4472	0.0000	0.8944	1.0000

この表の対角要素は電子密度, 非対角要素は結合次数を表わしている。



26

Electron Population on atom

 π 電子密度単純ヒュッケル法
計算出力例

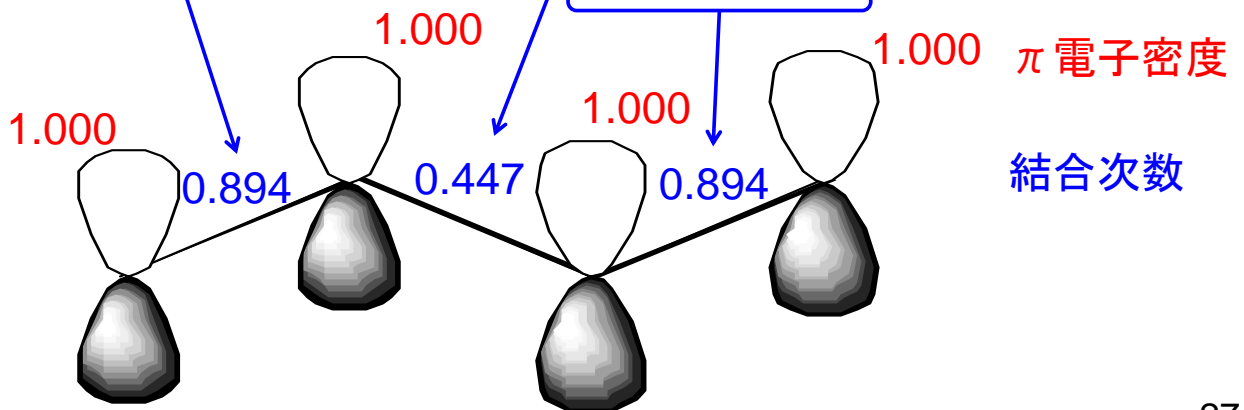
atom Population

1	1.00000
2	1.00000
3	1.00000
4	1.00000

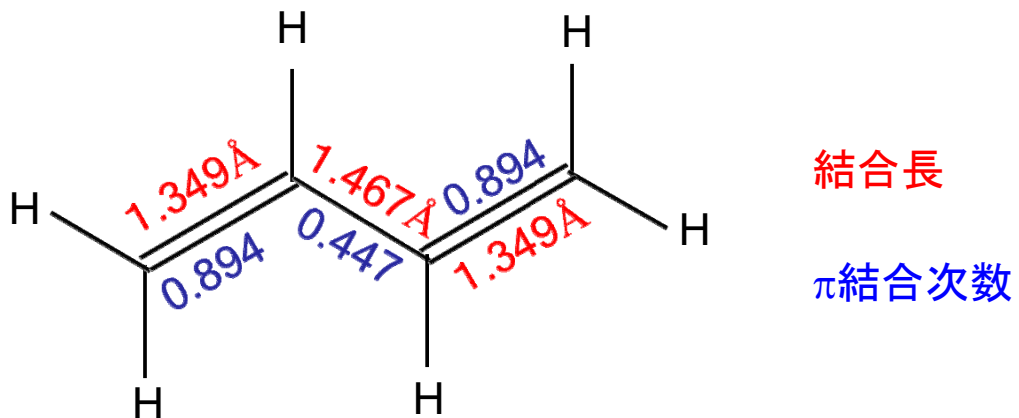
結合次数: π 電子がどの程度非局在化したかを表すパラメータ

Bond-Order Matrix

2- 1	0.89443	3- 1	0.00000	3- 2	0.44721
4- 1	-0.44721	4- 2	0.00000	4- 3	0.89443



27



- (1) 両端の2重結合C1-C2(C3-C4)は π 結合次数が1より減少し(0.894), エチレンより弱く長くなっている(1.349Å).
- (2) 中央の単結合C2-C3の π 結合次数は0より大きくなって(0.447), 二重結合性を帯びて短くなっている(1.467Å).

28

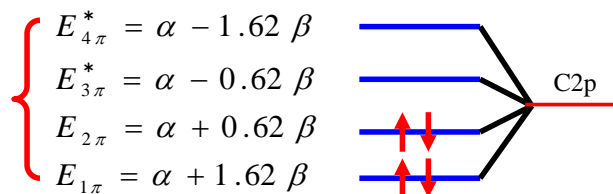
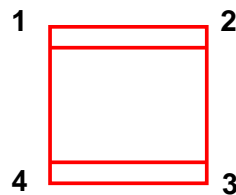
例題11・5 非局在化エネルギーの見積もり

ヒュッケル近似を使ってシクロブタジエンの π オービタルに対する永年方程式を書き, これを展開せよ.

そして,

- ① 4つのエネルギー準位のエネルギー
- ② 全エネルギー E_{π}
- ③ 非局在化エネルギー

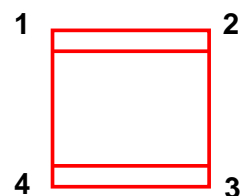
を求め, ブタジエンの例にならってエネルギー準位図を描いて基底電子配置を示せ.



1,3-ブタジエンのエネルギー準位図

(1) シクロブタジエンにヒュッケル近似を適用し, 永年行列式を展開する.

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & \beta \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ \beta & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (17)$$



各要素を β で割って, $(\alpha - E)/\beta = x$ とおくと,

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 \quad (18)$$

ブタジエンと違って, C1とC4が繋がっている(結合している)ので, 行列式の1行4列および4行1列の成分が“1”になっている.

行列式の展開

行列 $A=(a_{ij})$ を n 次の正方行列, $\det(A)$ をその行列式とする.

(1) $n=1$ のとき, $\det(A)=a_{11}$

$$\det(A) = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} = a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}$$

(2) $n=2$ のとき, $\det(A)=a_{11}a_{22}-a_{12}a_{21}$

(3) $n \geq 2$ のとき, 行列 A の行 i と列 j を削除して作った $(n-1)$ 次の行列式を M_{ij} で表し, A の小行列式という.

行列 $A=(a_{ij})$ の余因子 A_{ij} を次のように定義する.

$$A_{ij} = (-1)^{i+j} M_{ij}$$

そうすると, A の行列式 $\det(A)$ を次のように展開できる.

$$\det(A) = \sum_{j=1}^n a_{ij} A_{ij} = \sum_{j=1}^n (-1)^{i+j} a_{ij} M_{ij}$$

31

行列式の展開の例題

何行目あるいは何列目を使って展開しても結果は同じになるが, 行列の要素がゼロを含むときは, ゼロを多く含む行または列を選んで展開すると計算が簡単になる.

下の例では, ゼロを2個含む1行目を使って展開しているので, 実際に計算しなければならない余因子は1行2列の余因子だけである.

$$\begin{vmatrix} 0 & -2 & 0 \\ -1 & 3 & 1 \\ 4 & 2 & 1 \end{vmatrix} = 0 + (-1)^{1+2} (-2) \begin{vmatrix} -1 & 1 \\ 4 & 1 \end{vmatrix} + 0 = -10$$

32

$$\begin{array}{|cccc|} \hline x & 1 & 0 & 1 \\ \hline 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 1 & x \\ \hline \end{array}$$

1行目を使って展開する。

1行1列

$$= (-1)^{1+1} \cdot x \cdot \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} + (-1)^{1+2} \cdot 1 \cdot \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} + (-1)^{1+4} \cdot 1 \cdot \begin{vmatrix} 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \\ 1 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

$$= x \cdot \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} + (-1) \cdot \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} + (-1) \cdot \begin{vmatrix} 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \\ 1 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

$$= x(x^3 - 2x) - (x^2 + 1 - 1) - (1 + x^2 - 1) = x^4 - 2x^2 - x^2 - x^2$$

$$= x^4 - 4x^2 = x^2(x^2 - 4)$$

33

$$\begin{array}{|cccc|} \hline x & 1 & 0 & 1 \\ \hline 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 1 & x \\ \hline \end{array}$$

1行目を使って展開する。

1行2列

$$= (-1)^{1+1} \cdot x \cdot \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} + (-1)^{1+2} \cdot 1 \cdot \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} + (-1)^{1+4} \cdot 1 \cdot \begin{vmatrix} 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \\ 1 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

$$= x \cdot \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} + (-1) \cdot \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} + (-1) \cdot \begin{vmatrix} 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \\ 1 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

$$= x(x^3 - 2x) - (x^2 + 1 - 1) - (1 + x^2 - 1) = x^4 - 2x^2 - x^2 - x^2$$

$$= x^4 - 4x^2 = x^2(x^2 - 4)$$

34

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 1 & x \end{vmatrix}$$

1行目を使って展開する。

1行4列

$$= (-1)^{1+1} \cdot x \cdot \begin{vmatrix} 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} + (-1)^{1+2} \cdot 1 \cdot \begin{vmatrix} 0 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} + (-1)^{1+4} \cdot 1 \cdot \begin{vmatrix} 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \\ 1 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

$$= x \cdot \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} + (-1) \cdot \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} + (-1) \cdot \begin{vmatrix} 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \\ 1 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

$$= x(x^3 - 2x) - (x^2 + 1 - 1) - (1 + x^2 - 1) = x^4 - 2x^2 - x^2 - x^2$$

$$= x^4 - 4x^2 = x^2(x^2 - 4)$$

35

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 1 & x \end{vmatrix}$$

1行目を使って展開する。1行3列の要素はゼロなので計算が少なくて済む。

1行1列

1行4列

1行2列

$$= (-1)^{1+1} \cdot x \cdot \begin{vmatrix} 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} + (-1)^{1+2} \cdot 1 \cdot \begin{vmatrix} 0 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} + (-1)^{1+4} \cdot 1 \cdot \begin{vmatrix} 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \\ 1 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

$$= x \cdot \begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} + (-1) \cdot \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} + (-1) \cdot \begin{vmatrix} 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \\ 1 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

$$= x(x^3 - 2x) - (x^2 + 1 - 1) - (1 + x^2 - 1) = x^4 - 2x^2 - x^2 - x^2$$

$$= x^4 - 4x^2 = x^2(x^2 - 4)$$

36

3次の行列式の定義

定義(3次の行列式)

3次の正方行列

$$A = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix}$$

に対して、その行列式は、

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} \equiv a_{11}a_{22}a_{33} + a_{12}a_{23}a_{31} + a_{13}a_{21}a_{32} \\ - a_{11}a_{23}a_{32} - a_{12}a_{21}a_{33} - a_{13}a_{22}a_{31}$$

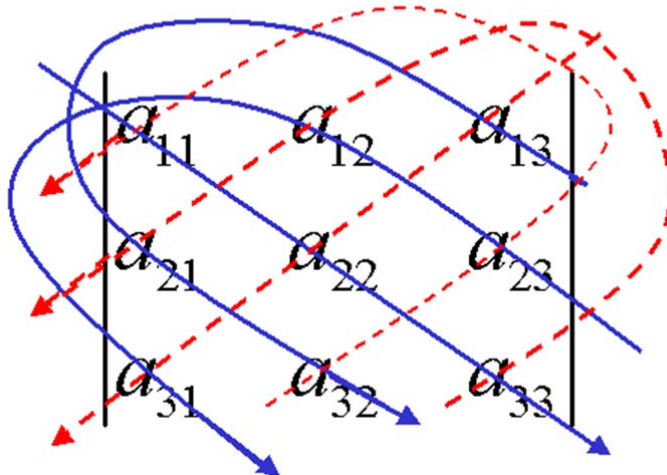
と定義される。

1

<https://www.akita-pu.ac.jp/system/elect/comp1/kusakari/japanese/teaching/Old/LinearAlgebra/2005/note/6/index.html>

秋田県立大草刈良至先生のHP「低次の行列式とその応用」より

3次の行列式の覚え方(サラスの方法)



→ 乗算して符号が正

↘ 乗算して符号が負

注) サラスの方法は、3次の行列式にしか使えない。

<https://www.akita-pu.ac.jp/system/elect/comp1/kusakari/japanese/teaching/Old/LinearAlgebra/2005/note/6/index.html>

秋田県立大草刈良至先生のHP「低次の行列式とその応用」より

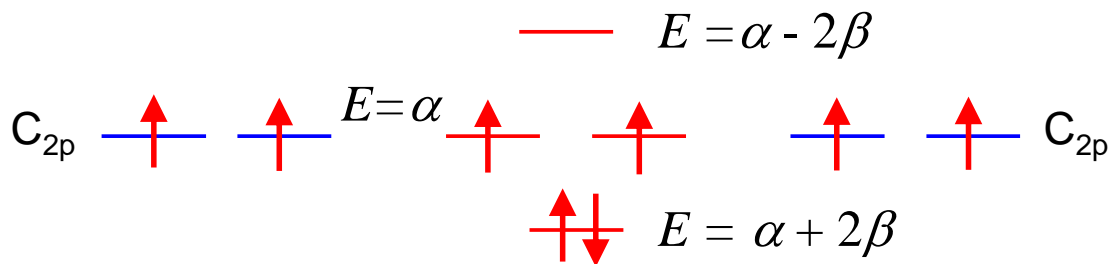
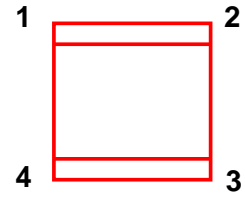
(2) 永年行列式を解いて、各オービタルのエネルギーを求め、エネルギーダイアグラムを描く。全エネルギー $E\pi$ を求める。

$$x^2(x^2 - 4) = 0$$

$$\therefore x = 0 \text{ (重根)}, x = \pm 2$$

$(\alpha - E)/\beta = x$ であるから

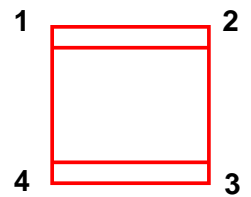
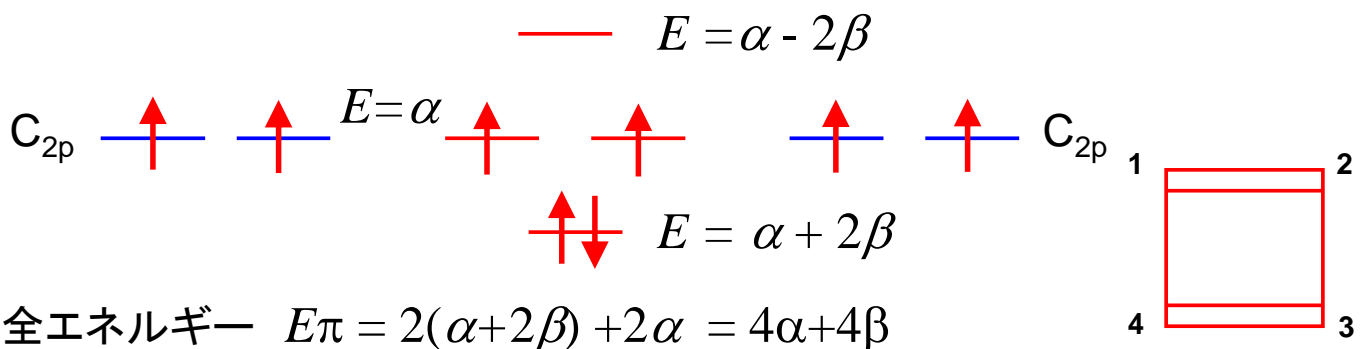
$$\begin{cases} E = \alpha, \alpha \\ \frac{(\alpha - E)}{\beta} = \pm 2, \end{cases} \quad \therefore E = \alpha \pm 2\beta$$



$$\text{全エネルギー } E\pi \text{ は } E\pi = 2(\alpha + 2\beta) + 2\alpha = 4\alpha + 4\beta$$

39

(3) 非局在化安定化エネルギーを求める。



シクロブタジエンの π 結合が C_1-C_2 と C_3-C_4 に局在しているとする、全 π 電子結合エネルギーはエチレンの2倍であることが期待される。

そして、

$$E\pi(\text{ブタジエン}) - 2 \times E\pi(\text{エチレン}) = 4\alpha + 4\beta - 2(2\alpha + 2\beta) = 0$$

つまり、シクロブタジエンでは非局在化安定化エネルギーは**ゼロ**である。

40

シクロブタジエンの単純Huckel法計算出力例

Simple Huckel Method Calculation

Cyclobutadiene

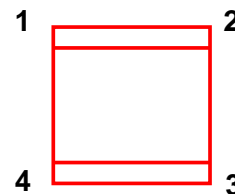
File of Result Data = cyclobutadiene.txt

Number of Pi-orbitals = 4

Number of Electrons = 4

Lower Triangle of Huckel Secular Equation

	1	2	3	4
1:	0.00			
2:	1.00	0.00		
3:	0.00	1.00	0.00	
4:	1.00	0.00	1.00	0.00



$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

↑
ブタジエンと違って、1-4結合があるので、1.00とする。

41

Orbital Energies and Molecular Orbitals

計算出力例

	1	2	3	4
$\alpha+2\beta$	2.00000	0.00000	0.00000	-2.00000
-x	2.00	1.00	1.00	0.00
Occp	-0.50000	0.00000	-0.70711	-0.50000
1	-0.50000	-0.70711	0.00000	0.50000
2	-0.50000	0.00000	0.70711	-0.50000
3	-0.50000	0.70711	0.00000	0.50000
4	-0.50000	0.70711	0.00000	0.50000

Total Pi-Electron Energy = (4) x alpha + (4.00000) x beta
 Resonance Energy = (0.00000) x beta

全エネルギー $E\pi$ は、 $E\pi = 2(\alpha+2\beta) + 2\alpha = 4\alpha+4\beta$

$E\pi$ (ブタジエン) - 2 x $E\pi$ (エチレン) = $4\alpha+4\beta - 2(2\alpha+2\beta) = 0$

つまり、シクロブタジエンでは非局在化安定化エネルギーはゼロである。

42

LCAO-MOの係数(分子軌道係数)を求めるには、永年行列式を解いて得られたエネルギーを、永年方程式に代入すれば良い。

(1) $E = \alpha$ の ϕ_2 と ϕ_3 を求める。

$$\begin{pmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & \beta \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ \beta & 0 & \beta & \alpha - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = 0$$

$E = \alpha$ を代入して β で割る。

$$\begin{cases} c_2 + c_4 = 0 \\ c_1 + c_3 = 0 \\ c_2 + c_4 = 0 \\ c_1 + c_3 = 0 \end{cases}$$

したがって、

$$\begin{cases} c_1 = -c_3 \\ c_2 = -c_4 \end{cases}$$

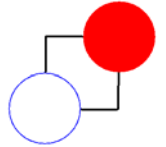
① $c_1 = c_3 = 0$ とし、規格化条件から c_2 と c_4 を決める。

$$\phi_2 = c_2 \chi_2 - c_2 \chi_4$$

$$\int \phi_2^2 d\tau = c_2^2 + c_2^2 = 1$$

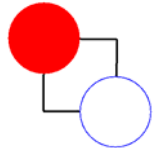
$$\therefore c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} = 0.7071$$

$$\therefore \phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_2 - \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_4$$



② $c_2 = c_4 = 0$ として、同様に c_1 と c_3 を求める。

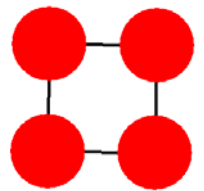
$$\phi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_3$$



(2) $E = \alpha \pm 2\beta$ の ϕ_1 と ϕ_4 を求める。

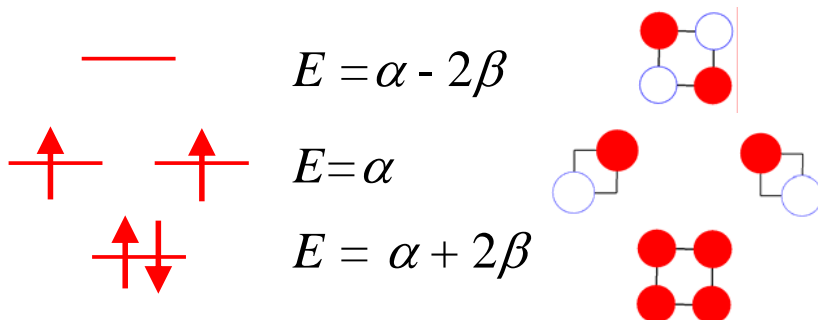
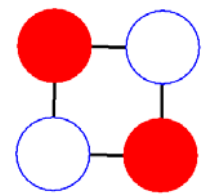
① $E = \alpha + 2\beta$

$$c_1 = c_2 = c_3 = c_4 = \frac{1}{2} \quad \phi_1 = \frac{1}{2} \chi_1 + \frac{1}{2} \chi_2 + \frac{1}{2} \chi_3 + \frac{1}{2} \chi_4$$



② $E = \alpha - 2\beta$

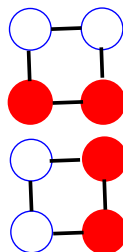
$$\begin{aligned} c_1 = c_3 = \frac{1}{2} \\ c_2 = c_4 = -\frac{1}{2} \end{aligned} \quad \phi_4 = \frac{1}{2} \chi_1 - \frac{1}{2} \chi_2 + \frac{1}{2} \chi_3 - \frac{1}{2} \chi_4$$



しかし, $E = \alpha$ の ϕ_2 と ϕ_3 は, $c_1 = -c_3$, $c_2 = -c_4$ と規格化条件を満足すれば良いので, 多数の組み合わせが存在する.

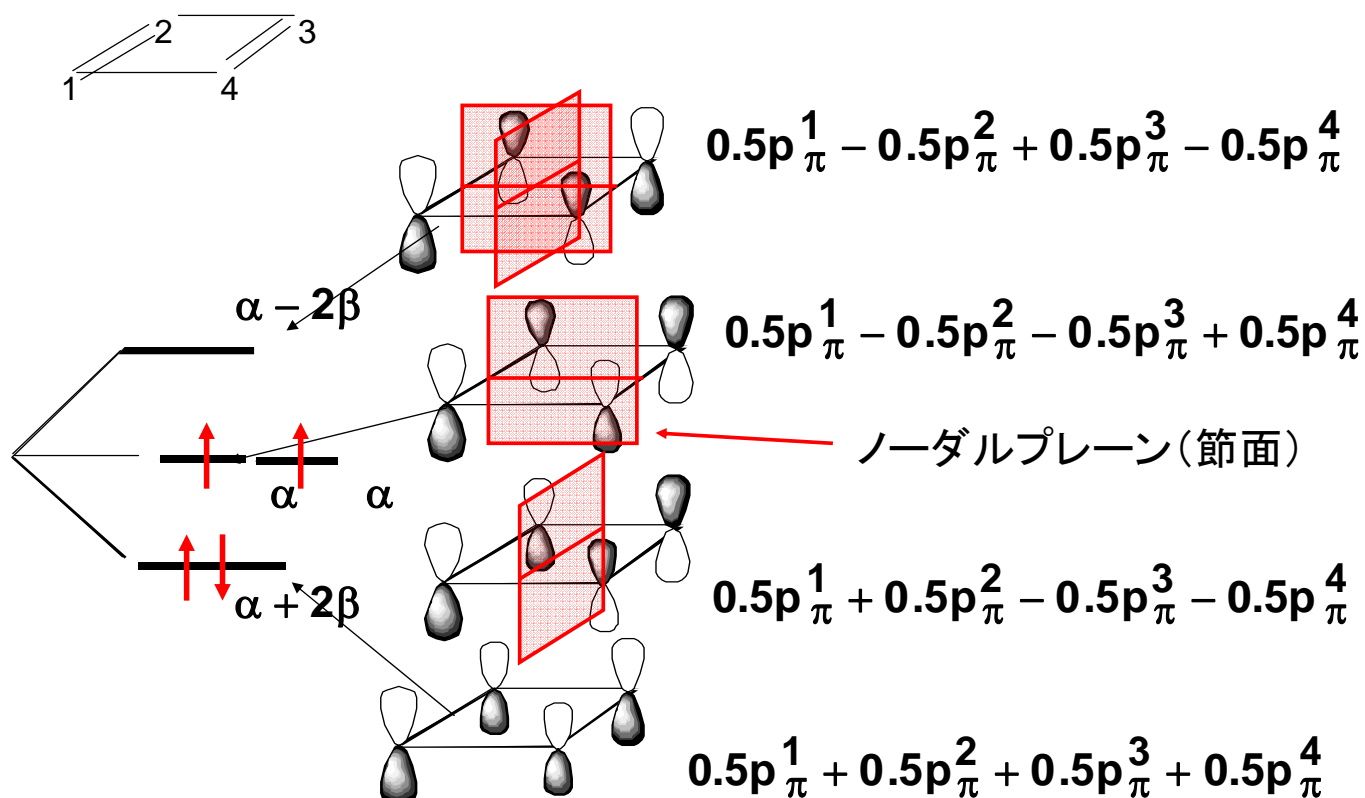
たとえば, 次の波動関数も条件を満足する.

$$\begin{cases} \phi_2 = \frac{1}{2} \chi_1 + \frac{1}{2} \chi_2 - \frac{1}{2} \chi_3 - \frac{1}{2} \chi_4 \\ \phi_3 = \frac{1}{2} \chi_1 - \frac{1}{2} \chi_2 - \frac{1}{2} \chi_3 + \frac{1}{2} \chi_4 \end{cases}$$



The Hückel method

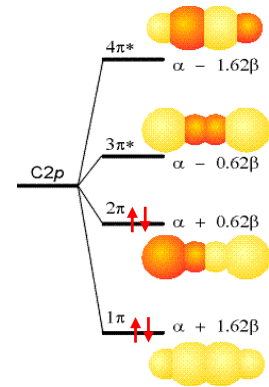
Cyclobutadiene



ヒュッケル近似: 結合次数と電子密度

クールソンは結合次数 p_{ab} を次式のように定義した.

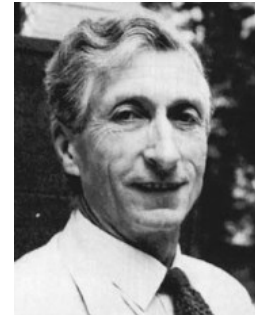
$$p_{ab} = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{a\mu} c_{b\mu}$$



ここで, n_{μ} は, μ 番目の分子軌道を占める電子数(ブタジエンの場合は, $\mu=1$ と2に関して各2個である). $c_{a\mu}$ は, μ 番目のMOの a 番目の原子軌道の係数である.

各炭素原子上の電子密度は次式で表わされる.

$$q_a = \sum_{\mu=1}^{\text{HOMO}} n_{\mu} c_{a\mu}^2$$



Charles A. Coulson
Dec. 13, 1910–Jan. 7, 1974 47

Electron Population on atom π 電子密度

計算出力例

atom	Population
1	1.00000
2	1.00000
3	1.00000
4	1.00000

{ 各炭素原子上の π 電子密度は同じである.
各結合の結合次数は同じである.

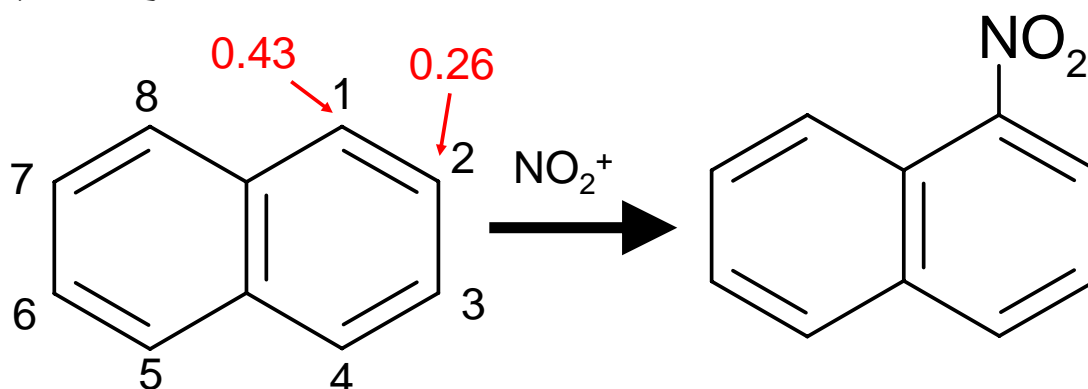
Bond-Order Matrix 結合次数

2- 1	0.50000	3- 1	0.00000	3- 2	0.50000
4- 1	0.50000	4- 2	0.00000	4- 3	0.50000

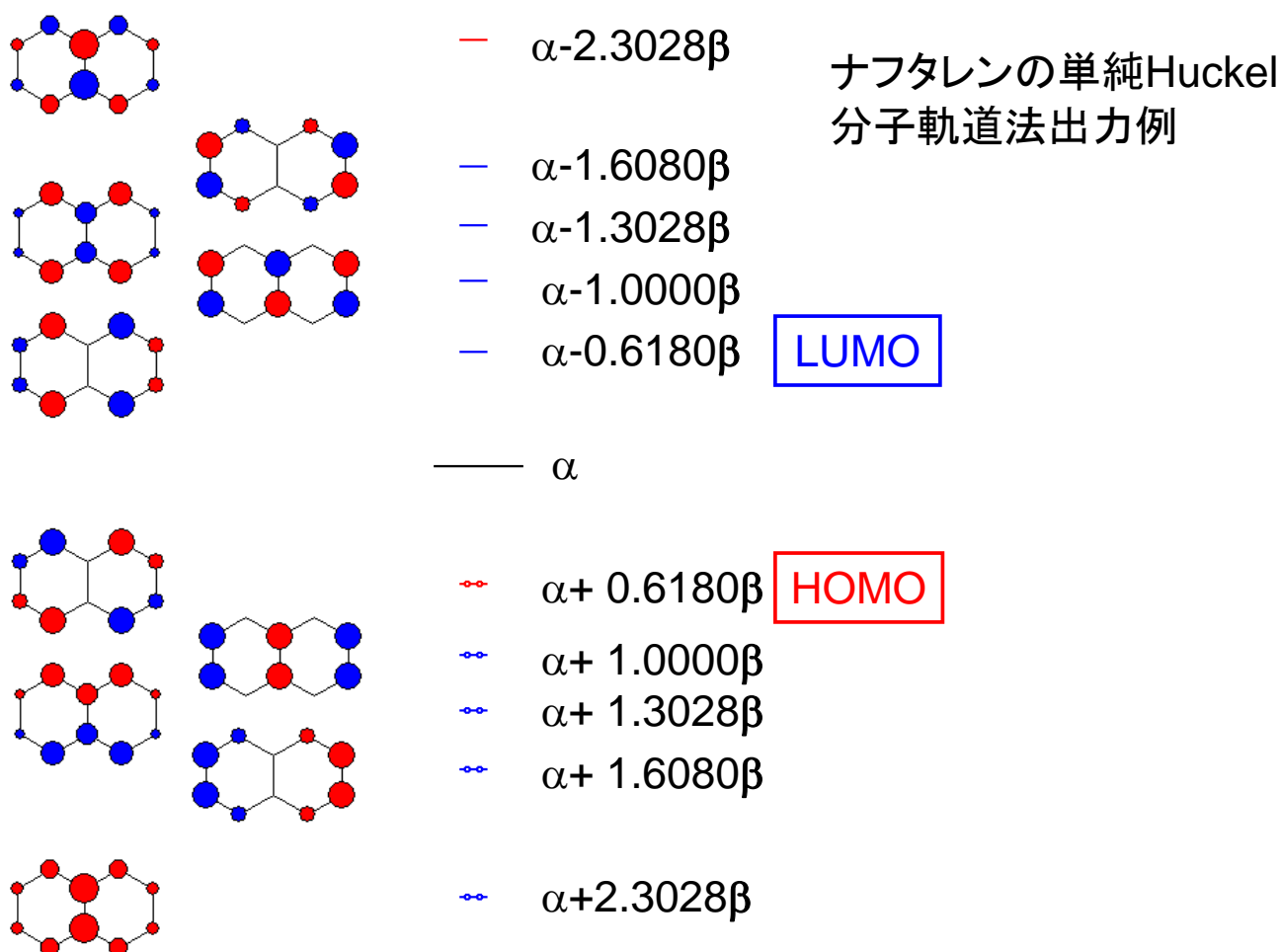
1.000	0.500	1.000	π 電子密度
1	2		
0.500	0.500	0.500	結合次数
4	3		
1.000	0.500	1.000	

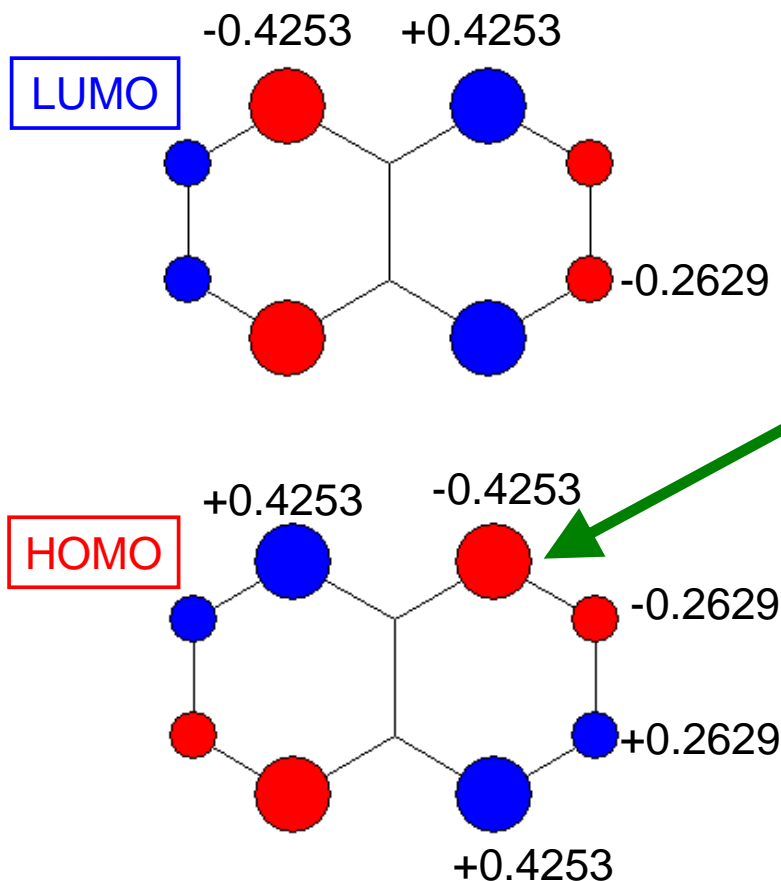
求電子置換反応

芳香族炭化水素の求電子置換反応の多くはフロンティア軌道理論によって予測できる。ナフタレンのニトロ化反応は、1位で起こるが、その配向性はナフタレンの分子軌道を使って説明できる。このような置換反応ではナフタレンのHOMOを考えればよい。炭素1位の軌道係数の絶対値0.43は2位の0.26よりも大きいので、1位の方が求電子攻撃を受けやすいと考えられる。



49





炭素1位の軌道係数の絶対値0.43は2位の0.26よりも大きいので、1位の方が求電子攻撃を受けやすいと考えられる。

$$\varepsilon [7] = \alpha - 1.000 \beta$$

$$\varepsilon [6] = \alpha - 0.618 \beta \quad \text{LUMO}$$

$$\varepsilon [5] = \alpha + 0.618 \beta \quad \text{HOMO}$$

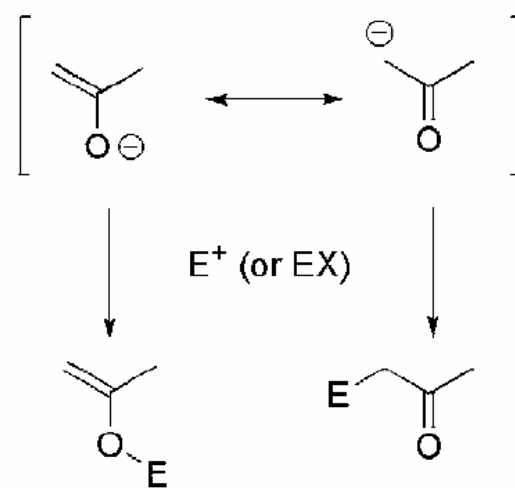
$$\varepsilon [4] = \alpha + 1.000 \beta$$

51

エノラートアニオンの反応選択性: フロントティア分子軌道支配と電荷支配

エノラートアニオンは、求電子剤の構造に応じて、C-アルキル化生成物を与える場合とO-アルキル化生成物を与える場合がある。エノラートアニオンの酸素原子は負電荷を帯びており、 H^+ やトリフルオロメタンスルホン酸アルキルやクロロトリアルキルシランとO-アルキル化反応を起こす。一方、 α 炭素での反応に関与するのはオレフィン結合の π 電子であり、臭化アルキルやヨウ化アルキルと炭素原子上で反応する。

Scheme 104



O-alkylation vs. C-alkylation

H^+ , ROTf,
 R_3SiCl

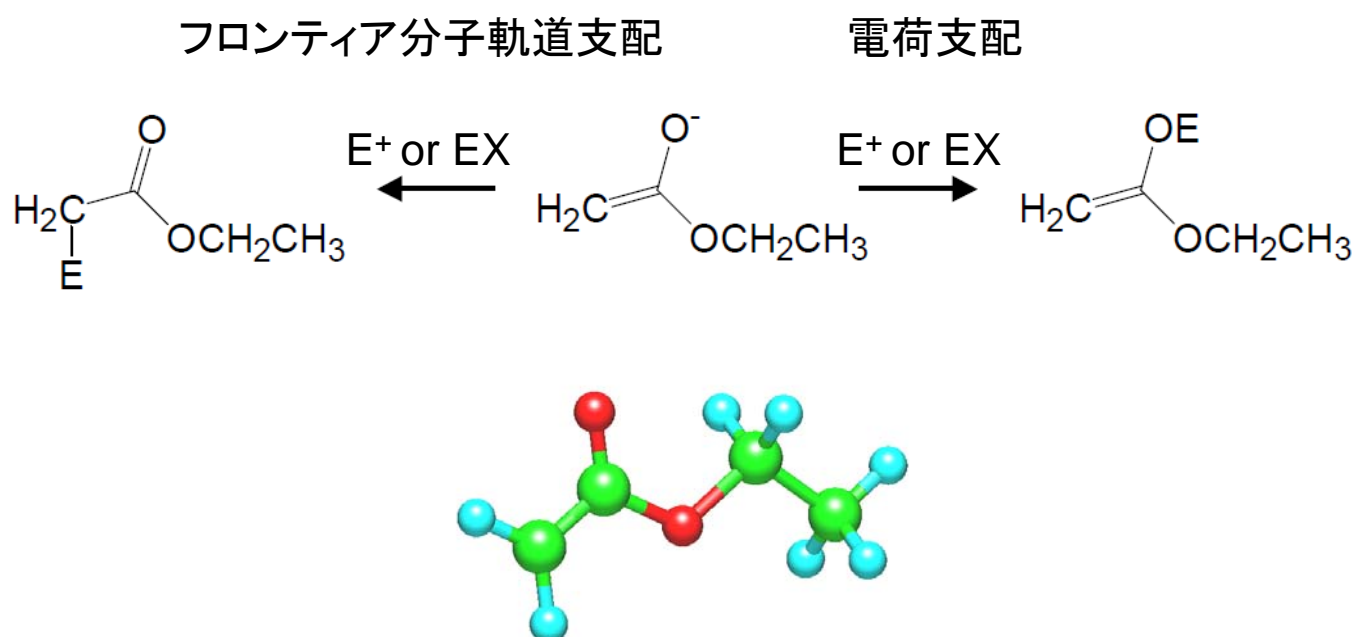
RBr , RI

52

エノラートアニオンの反応性は、分子軌道理論からも合理的に説明できる。フロンティア軌道であるHOMOの係数は、末端炭素原子上で大きい。プロトンやカルボカチオンなどの正電荷を持つ求電子剤は、負電荷との相互作用により、電荷密度の高い酸素原子上で反応する。それに対して、ヨウ化アルキルなどのほとんど電荷を持たない求電子剤は、エノラートアニオンのHOMOとの相互作用が大きいほど反応しやすいため、HOMOの係数が大きい末端炭素原子上で反応する。このように、ほとんど電荷を持たない求電子剤と塩基の組み合わせでは、求電子剤のLUMOと塩基のHOMOが反応を支配している。このような反応を**フロンティア分子軌道支配**と呼ぶ。一方、正電荷を持つ求電子剤と塩基の反応は求電子剤の正電荷と塩基の負電荷の相互作用に支配されており、**電荷支配**の反応と呼ばれる。

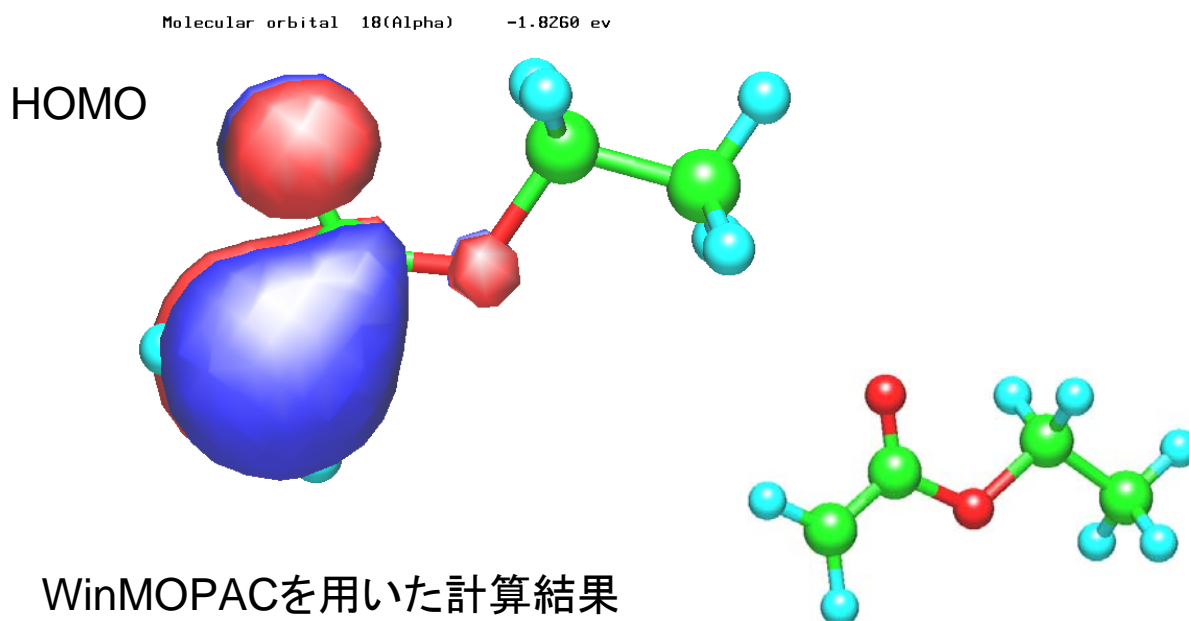
53

エノラートアニオンの反応選択性



54

フロンティア軌道であるHOMOの係数は、末端炭素原子上で大きい。したがって、ほとんど電荷を持たない求電子剤である臭化アルキルやヨウ化アルキルと炭素原子上で反応する。



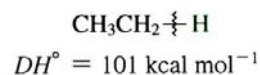
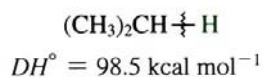
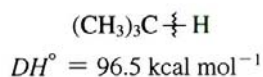
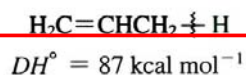
55

ボルハルト・ショアー 現代有機化学(第4版) 化学同人(1996)

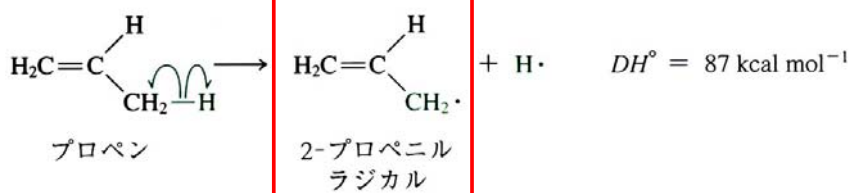
14-1 隣接した三つの p 軌道の重なり：2-プロペニル系(アリル系)における電子の非局在化

炭素中心に隣り合った二重結合は、その反応性にどのような効果を及ぼすのだろうか。以下の三つの重要な実験事実が、この問いに対する答えの鍵になる。

種々の C-H 結合の
解離エネルギー



実験事実 1 プロペンの第一級 C-H 結合は比較的弱く、その結合解離エネルギーは 87 kcal mol^{-1} しかない。



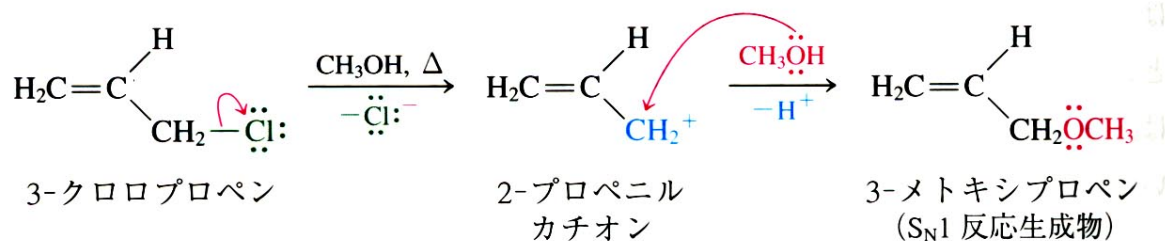
他の炭化水素の値と比較すると(左を見よ)、それが第三級 C-H 結合よりもさらに弱いことがわかる。明らかに、2-プロペニルラジカルにはなんらかの特別な安定化の効果が働いている。

アリルラジカルには何らかの安定化の効果がある。

56

アリルカチオンには何らかの安定化の効果がある。

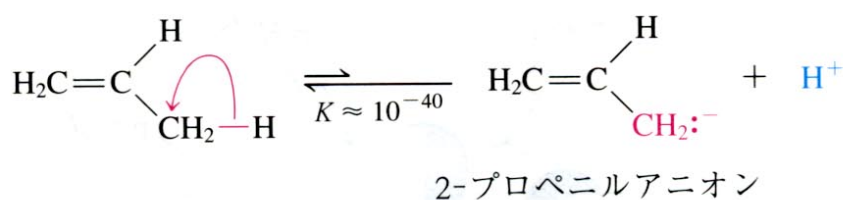
実験事実 2 飽和の第一級ハロアルカンとは対照的に、3-クロロプロペンは S_N1 反応(加溶媒分解)条件下で比較的速く解離し、カルボカチオン中間体を経て迅速な一分子置換反応を行う。



この結果は明らかに予想に反する(7-5節を思い起こそう)。3-クロロプロペンから生じたカチオンは、他の第一級カルボカチオンよりもなんらかの理由で安定なようである。では、どの程度安定なのか。加溶媒分解反応における2-プロペニルカチオンの生成のしやすさは、第二級カルボカチオンの生成のしやすさと大まかにいって同程度であることがわかっている。

57

実験事実 3 プロペンの pK_a はおよそ 40 である。



したがって、プロペンはプロパン ($pK_a \approx 50$) よりもずっと酸性が高く、脱プロトン化によるプロペニルアニオンの生成は異常に起こりやすい。

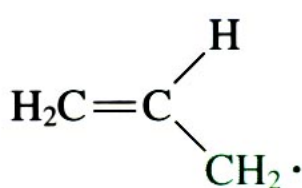
この三つの実験事実はどう説明できるのだろうか。

アリルアニオンには何らかの安定化の効果がある。

58

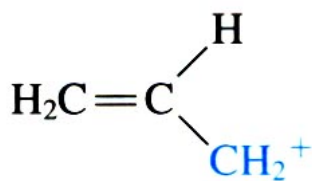
2-プロペニル中間体は電子の非局在化により安定化される

先の三つの反応では、ラジカル、カルボカチオン、カルボアニオンという反応性の高い炭素中心が、いずれも二重結合の π 電子の隣にある化学種が生成する。この配置が特別な安定性に関係があると思われる。 その理由は電子の非局在化にある。つまりいずれの化学種も、等しく寄与する1対の共鳴構造で表すことができる(1-5節参照)。このような炭素数が三つの中間体には**アリル**(allyl)という名前がついている(その後ろに、ラジカル、カチオン、アニオンなどの用語がつく)。活性化された炭素は**アリル位**(allylic)炭素とよばれる。



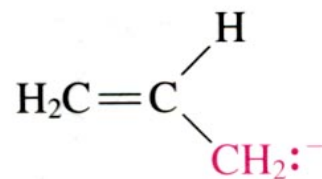
2-プロペニル
ラジカル

アリルラジカル



2-プロペニル
カチオン

アリルカチオン



2-プロペニルアニオン

アリルアニオン

59

2-プロペニル π 電子系は三つの分子軌道で表現される

共鳴による2-プロペニル系の安定化は、分子軌道法を用いて表すこともできる。三つの炭素はすべて sp^2 混成しており、分子平面に対して垂直なp軌道をもっている(図14-1)。分子模型を組んでみよう。 構造は対称でC-C結合距離は等しいことがわかるだろう。

σ 骨格を無視すると、三つのp原子軌道を数学的に結合させることによって三つの π 分子軌道をつくることことができる。この場合に原子軌道が三つあることを除けば、この過程は二つの原子軌道から、 π 結合を表す二つの分子軌道をつくるのと同じである(図11-2, 図11-4参照)。図14-2に示すように、生じた三つの分子軌道のうち、一つ(π_1)は結合性(bonding)で節をもたず、一つ(π_2)は非結合性(nonbonding, いかえれば、相互作用のないp軌道と同じエネルギーをもって)で節を一つもち、もう一つ(π_3)は反結合性(antibonding)で節を二つもって

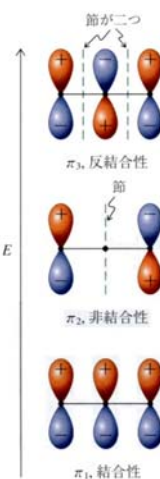


図14.2

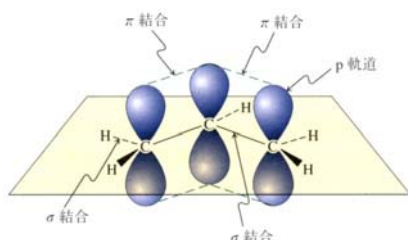


図14.1

炭素骨格の σ 結合はVB法の概念である sp^2 混成で説明し、 π 電子系だけをMO法で取り扱っている。

60

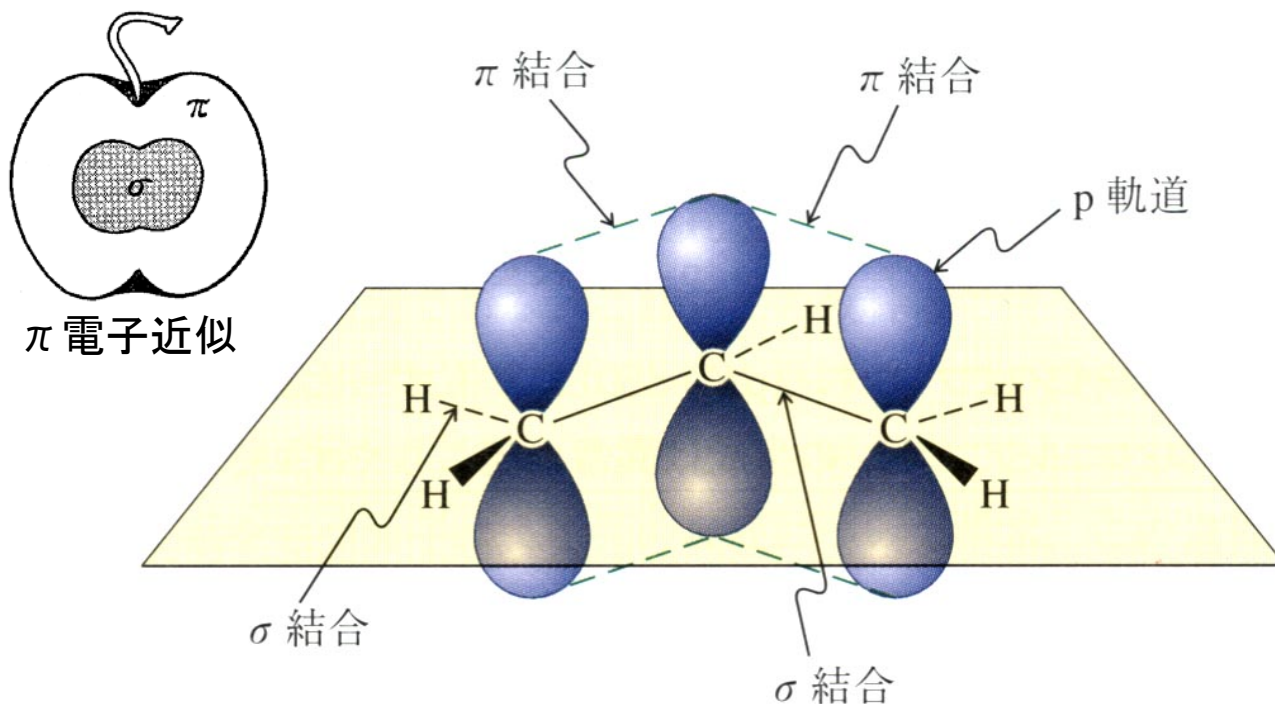


図14・1 2-プロペニル基の3つのp軌道が重なることにより、電子が非局在化した対称な構造ができる。σ骨格は黒い線で書かれている。

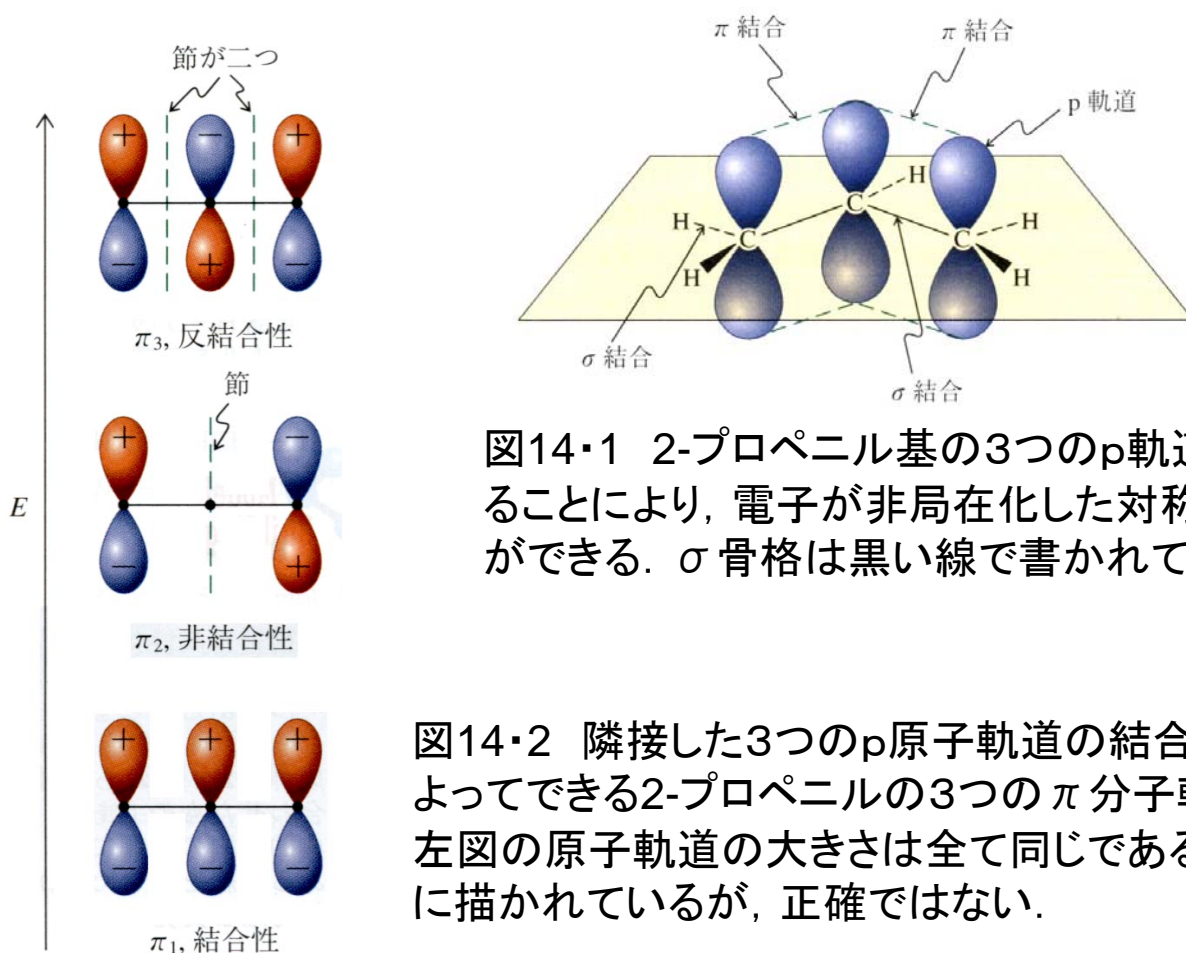
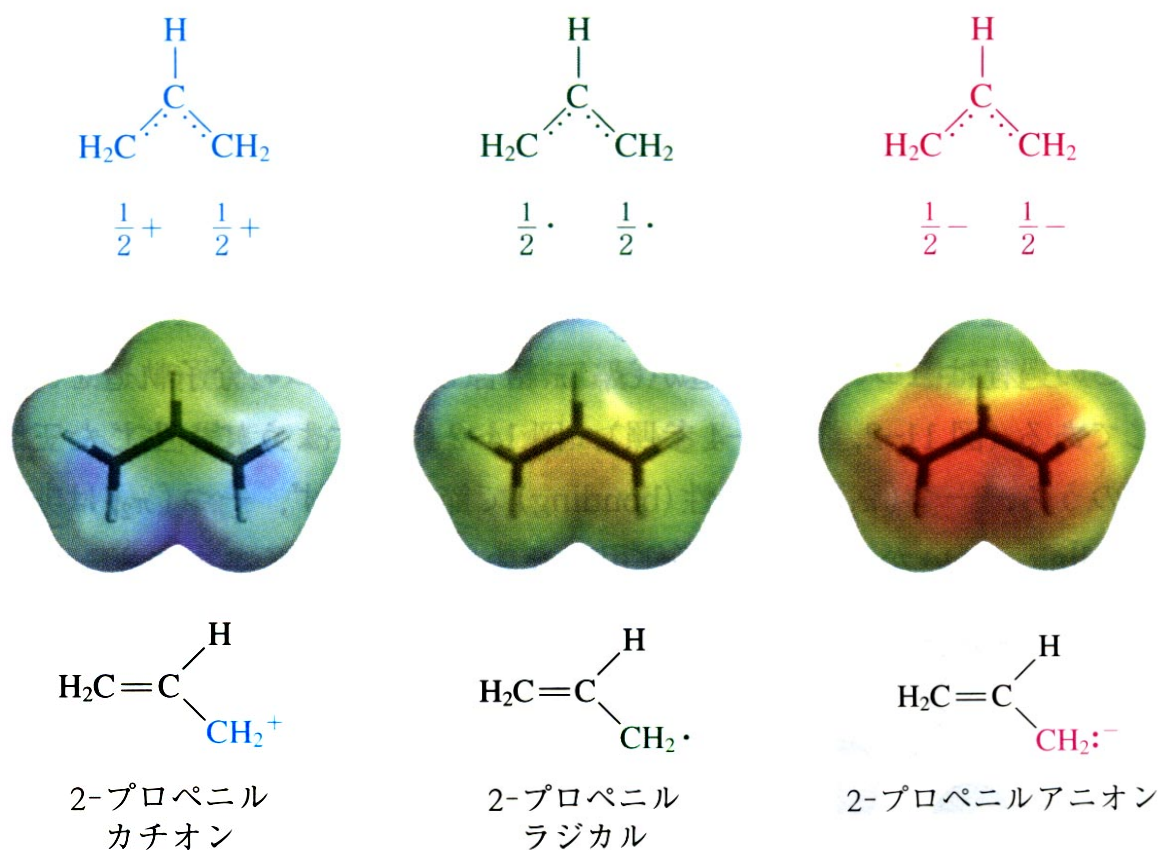


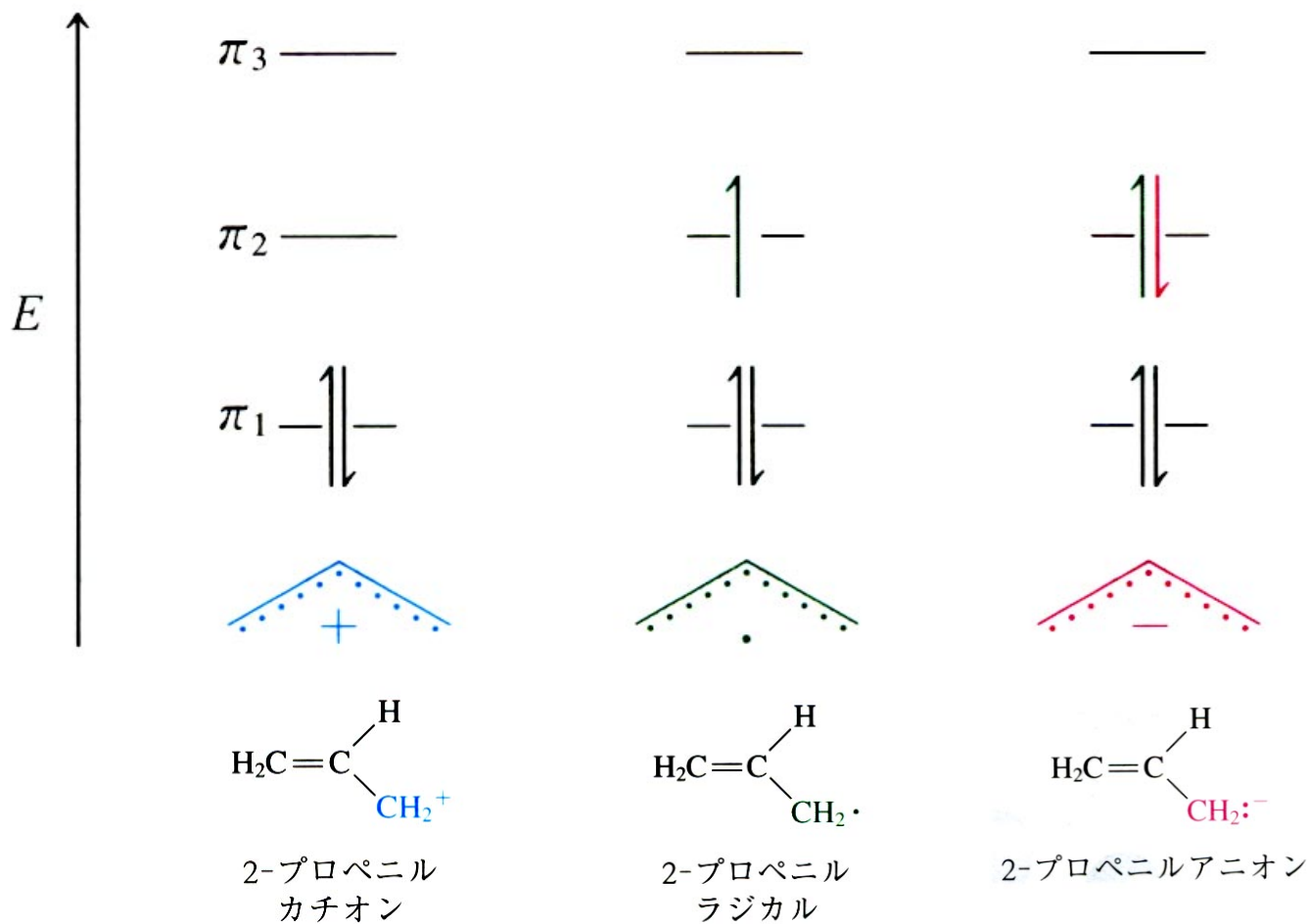
図14・1 2-プロペニル基の3つのp軌道が重なることにより、電子が非局在化した対称な構造ができる。σ骨格は黒い線で書かれている。

図14・2 隣接した3つのp原子軌道の結合によってできる2-プロペニルの3つのπ分子軌道。左図の原子軌道の大きさは全て同じであるように描かれているが、正確ではない。

2-プロペニル系(アリル系)における部分的電子密度の分布



63

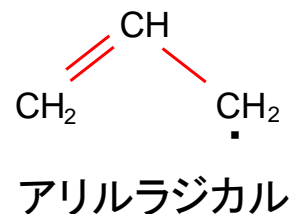


64

6月20日, 番号, 氏名

(1) ヒュッケル近似を適用したアリルカチオン, アリルラジカル, アリルアニオンの永年行列式を展開し, 分子軌道のエネルギーを求め, 基底電子配置を示せ. π 電子数は, それぞれ2個, 3個, 4個である. 余裕のある人は, 結合次数と電子密度, そして分子軌道係数を計算せよ.

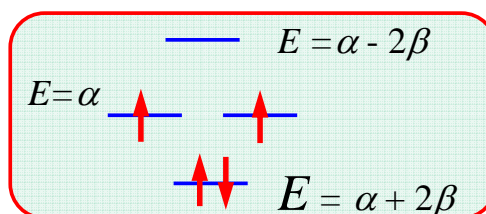
$$\text{永年行列式} \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$



分子軌道係数 分子軌道 $\phi[n]$

原子軌道 $\chi[n]$	$\phi[1]$	$\phi[2]$	$\phi[3]$
$\chi[1]$	+0.5000	+0.7071	+0.5000
$\chi[2]$	+0.7071	-0.0000	-0.7071
$\chi[3]$	+0.5000	-0.7071	+0.5000

[例]シクロブタジエンの基底電子配置



(2)質問, 感想, 意見など.